

Partial Translation of JP 2895868 B

...omitted...

5 Meanwhile, the inorganic electron barrier layer serves
to prevent electrons going out of the light emitting layer
toward the anode and keep the electrons within the light
emitting layer. Formation of the inorganic electron barrier
layer at somewhere between the light emitting layer and IaHTL,
10 preferably in contact with the surface of light emitting layer
on the anode side causes increased luminous efficiency of the
device. This inorganic electron barrier layer is preferably
a layer with its electron mobility lower than that of the light
emitting layer or a layer with its electron affinity lower than
15 that of the light emitting layer.

The inventors of the present invention have found that
a layer composed of an inorganic amorphous substance such as
 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ ($0.5 < x < 1$) or $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x$ ($0.4 < x$) where x is defined
such that the electron affinity of this layer is lower than
20 that of the light emitting layer, or which is obtained within
the determined range of conditions for fabrication, is
particularly preferable as the inorganic electron barrier
layer, and the inventors also have found that if this inorganic
amorphous substance is $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x$, an especially preferable value
25 of x is in the range of above 0.47 to below 0.57. It should

be noted that the inorganic amorphous substance used for that inorganic electron barrier layer need not be a P-type semiconductor.

The inorganic electron barrier layer composed of such an inorganic amorphous substance can be classified into two types with respect to ionization energy: (1) one that has an ionization energy value between the ionization energy value of IaHTL and that of a layer such as the light emitting layer facing inorganic electron barrier layers other than the IaHTL; and (2) the other that has an ionization energy value larger than that of the layer such as the light emitting layer facing inorganic electron barrier layers other than the IaHTL. In said inorganic electron barrier layer of type (1), the ionization energy increases in the order of the anode/IaHTL/inorganic electron barrier layer/light emitting layer, so that holes are likely to be injected, and the mobility of holes in this organic electron barrier layer is preferably larger than $10^{-5} \text{cm}^2 \text{V} \cdot \text{S}$. In said electron barrier layer of type (2), it is desirable that a film thickness is determined such that holes may tunnel thorough this layer, and the film thickness of not larger than 20 nm is especially preferable.

...omitted...

As for the fabrication of anode/inorganic amorphous hole

injection and transport layer/inorganic electron barrier layer/light emitting layer/cathode, similarly to the fabrication of said EL device, first, an anode and an inorganic amorphous hole injection and transport layer are sequentially
5 provided, and a thin film such as of $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x$ or $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ is then formed thereon by a plasma CVD, etc. thereby to form an inorganic amorphous electron barrier layer. When taking emission out of the substrate side, the thickness of this film is preferably in the range of approximately 5 to 200nm in order to increase
10 transmittance. As to conditions for film formation, they cannot be determined indiscriminately because such conditions vary depending on the types of materials for use in thin film formation.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-077299

(43)Date of publication of application : 02.04.1991

(51)Int.Cl. H05B 33/22
H01L 33/00

(21)Application number : 01-212968 (71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 21.08.1989 (72)Inventor : HOSOKAWA CHISHIO
KUSUMOTO TADASHI
SHOJI HIROSHI

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the luminescence of high brightness with low drive voltage by providing a luminous layer comprising an inorganic amorphous charge injection and carrier layer and an organic compound, and when necessary, a charge barrier layer between an anode and a cathode.

CONSTITUTION: A thin film comprising a desired anode material is so formed on a substrate as to have a thickness, for example, of 10 to 200nm. Then a thin film comprising P type a-Si or the like is formed and an inorganic amorphous layer for hole injection and carrier is thereby formed. Thereafter, a thin film of organic luminous material is formed on the amorphous layer to make a luminous layer and then a thin film comprising a cathode material is so formed thereon as to have a thickness, for example, within the range of 10 to 200nm, thereby forming a cathode. Furthermore, when necessary, an anode and an inorganic amorphous layer for hole injection and carrier is formed, and an organic electron barrier layer is formed thereon via a vapor deposition method or the like. According to this construction, it is possible to obtain the luminescence of high brightness with low drive voltage.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2895868号

(45) 発行日 平成11年(1999) 5月24日

(24) 登録日 平成11年(1999) 3月5日

(51) Int.Cl.⁶
H 0 5 B 33/22
33/14
33/22

識別記号

F I
H 0 5 B 33/22 A
33/14 A
33/22 C

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平1-212968
(22) 出願日 平成1年(1989) 8月21日
(65) 公開番号 特開平3-77299
(43) 公開日 平成3年(1991) 4月2日
審査請求日 平成8年(1996) 5月13日

(73) 特許権者 999999999
出光興産株式会社
東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(72) 発明者 細川 地潮
千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出
光興産株式会社内
(72) 発明者 楠本 正
千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出
光興産株式会社内
(72) 発明者 東海林 弘
千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出
光興産株式会社内
(74) 代理人 弁理士 久保田 藤郎

審査官 阿部 寛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】陽極と陰極との間に、順次、無機アモルファス質正孔注入輸送層、無機質電子障壁層、有機化合物から成る発光層を設けてなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、無機質電子障壁層が発光層より陽極側に出ていこうとする電子を発光層内に留める役割を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】無機質電子障壁層の電子親和力が、発光層の電子親和力より小さい請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】陽極と陰極との間に、順次、有機化合物から成る発光層、無機アモルファス質正孔障壁層、無機アモルファス質電子注入輸送層を設けて成る有機エレクトロルミネッセンス素子であって、無機アモルファス質正

2

孔障壁層が発光層より陰極側に出ていこうとする正孔を発光層内に留める役割を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】無機アモルファス質正孔障壁層のイオン化エネルギーが、発光層のイオン化エネルギーより大きい請求項3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は新規な有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、5V以下の低い駆動電圧及び良好な発光効率で、高輝度の発光を得ることができ、各種表示装置の発光素子として好適な有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【従来の技術】

10

近年、エレクトロルミネッセンス素子（以下、EL素子と略称する）は自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。

このEL素子には、発光層に無機化合物を用いて成る無機EL素子と有機化合物を用いて成る有機EL素子とがあり、このうち、有機EL素子は印加電圧を大幅に低くしう

るために、その実用化研究が積極的になされている。前記有機EL素子の構成については、陽極／発光層／陰極の構成を基本とし、これに陽極より注入された正孔を効率よく発光層に伝達する機能を有する正孔注入輸送層や、陰極より注入された電子を効率よく発光層に伝達する機能を有する電子注入輸送層を適宜設けた構成のものが知られている。

このような構成の有機EL素子の中で、優れた性能を有するものとして、陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極から成る構成の素子が種々開示されている（米国特許第4,539,507号明細書、同第4,769,292号明細書、特開昭59-194393号公報、同63-295695号公報）。そして、この構成の有機EL素子においては、該正孔注入輸送層に薄膜形成性に優れた材料を用いることにより、正孔注入輸送層と発光層との合計膜厚を150nm以下にすることを可能にし、その結果20V以下の駆動電圧で高輝度の発光を得ることに成功している。さらに、該正孔注入輸送層に、電子を輸送せず電子に対して障壁として作用しうるトリフェニルアミン系の正孔伝達化合物を用い、正孔注入輸送層と発光層との界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面に電子の蓄積を行い、発光効率を高め、例えば発光層の材料にアルミニウムのオキシシ

ン酸体を用いることによって、10V以下の印加電圧で、1000cd/m²の高輝度の絶色発光を発光効率1.5lm/Vでもって実現している〔「アブライド・フィジクス・レターズ」(App 1. Phys. Lett.) 第51巻、第913ページ(1987年)]。ところで、該EL素子においては、その発光機構は電子と正孔の再結合型であるので、無機物を発光材料とし、PN接合の素子構成をとった場合発光ダイオードなみの低電圧駆動（2～5V程度）が可能なはずであるが、前記したように、現状では駆動電圧は5V以上である。これは陽極と正孔注入輸送層との界面や正孔注入輸送層と発光層との界面に存在する正孔注入に対するエネルギー障壁、あるいは発光層と陰極との界面に存在する電子注入に対するエネルギー障壁によるためである。さらに、発光の量子収率の上限は40%近くであるといわれているが、該EL素子においては、まだ1%程度である。

このように、陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極から成る構成の有機EL素子においては、他の構成のEL素子に比べて、性能は良いものの、駆動電圧及び発光効率については、必ずしも十分に満足しうるものではない。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、このような事情のもとで、5V以下の低い駆動電圧及び良好な発光効率で高輝度の発光を得ることができる有機EL素子を提供することを目的としてなされたものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは前記の優れた特徴を有する有機EL素子を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、陽極と陰極との間に、順次、無機アモルファス質正孔注入輸送層、無機質電子障壁層、発光層を設けることにより、或いは、陽極と陰極との間に、順次、発光層、無機アモルファス質正孔障壁層、無機アモルファス質電子注入輸送層を設けることにより、各界面に存在する電荷注入のエネルギー障壁が緩和され、より低い駆動電圧が可能となる上、該無機アモルファス質は薄膜形成性に優れ、しかも表面硬度などの機械的強度に優れていること、及び発光効率がより一層向上することを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、請求項1記載の本発明は、陽極と陰極との間に、順次、無機アモルファス質正孔注入輸送層、無機質電子障壁層、有機化合物から成る発光層を設けてなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、無機質電子障壁層が発光層より陽極側に出ていこうとする電子を発光層内に留める役割を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

また、請求項3記載の本発明は、陽極と陰極との間に、順次、有機化合物から成る発光層、無機アモルファス質正孔障壁層、無機アモルファス質電子注入輸送層を設けて成る有機エレクトロルミネッセンス素子であって、無機アモルファス質正孔障壁層が発光層より陰極側に出ていこうとする正孔を発光層内に留める役割を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

請求項1記載の本発明の有機EL素子は、陽極と陰極との間に、順次、無機アモルファス質正孔注入輸送層、無機質電子障壁層、有機化合物から成る発光層が設けられたものである。請求項1記載の本発明の有機EL素子においては、所望に応じ無機アモルファス質電子注入輸送層や有機質正孔注入輸送層や有機質電子注入輸送層を設けることもできる。

また、請求項3記載の本発明の有機EL素子は、陽極と陰極との間に、順次、有機化合物から成る発光層、無機アモルファス質正孔障壁層、無機アモルファス質電子注入輸送層が設けられたものである。請求項3記載の本発明の有機EL素子においては、所望に応じ無機アモルファス質正孔注入輸送層や有機質正孔注入輸送層や有機質電子注入輸送層を設けることができる。

本発明の有機EL素子においては、請求項1記載のように無機質電子障壁層として、或いは請求項3記載のように無機アモルファス質正孔障壁層として、それぞれ電荷

障壁層が設けられている。

請求項 1 記載の本発明の有機 EL 素子において、無機質電子障壁層は、発光層と陽極との間、好ましくは発光層の陽極側表面に接するように設けられる。

一方、請求項 3 記載の本発明の EL 素子において、無機アモルファス質正孔障壁層は、発光層と陰極との間、好ましくは発光層の陰極側表面に接するように設けられる。

本発明の有機 EL 素子の具体的な素子構成を示すと、次の通りである。

・陽極／無機アモルファス質正孔注入輸送層／無機質電子障壁層／発光層／陰極

・陽極／発光層／無機アモルファス質正孔障壁層／無機アモルファス質電子注入輸送層／陰極

また、請求項 1 記載の本発明の有機 EL 素子においては、さらに所望に応じ無機アモルファス質正孔障壁層を設けることができる。この無機アモルファス質正孔障壁層の設置場所は、発光層と陰極の間、好ましくは、発光層の陰極側表面に接するように設けられる。

一方、請求項 3 記載の本発明の有機 EL 素子においても、さらに所望に応じ無機質電子障壁層を設けることができる。この無機質電子障壁層は、発光層と陽極の間、好ましくは発光層の陽極側表面に接するように設けられる。

前記構成の素子においては、いずれも基板に支持されていることが好ましく、該基板については特に制限はないが、従来有機 EL 素子に慣用されているもの、例えばガラス、透明プラスチック、石英などから成るものを用いることができる。

次に、各構成要素について説明すると、無機アモルファス質正孔注入輸送層（以下 IaHTL と略称する）は、無機物質のアモルファス質の薄膜であって、陽極から注入された正孔を発光層又は有機質正孔注入輸送層まで伝達する機能を有している。この層は単層であってもよいし、たがいに別種の材料から成る複数の層を積層したものであってもよいが、正孔移動度が $10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{S}$ 以上であることが望ましく、ほとんどの水素化アモルファス質膜はこれを満たしている。この IaHTL の材料は正孔のキャリアをもつ P 型半導体であって、そのイオン化エネルギーが、IaHTL に面する陽極を形成する金属などの仕事関数と、発光層又は有機質正孔注入輸送層のイオン化エネルギーとの間に位置するものが好ましく、特にイオン化エネルギーがこの条件を満たし、かつ電気伝導度が 10^{-8} S/cm より大きい P 型半導体が好適である。

このような材料としては、例えば P 型 a-Si、P 型 a-SiC、 $\text{a-Si}_{1-x}\text{N}_x$ 、 a-C などが挙げられるが、これらの中で特に価電子制御ができ、かつ電気伝導度が 10^{-8} S/cm 以上が可能である P 型 a-Si 及び P 型 a-SiC が好適である

〔「エネルギー（Energy）」第 1 巻、第 125 ページ（1982 年）「ソリッド・ステイツ・コミュニケーション（Solid State Commun.）」第 17 巻、第 1193 ページ（1975

年）〕。この P 型 a-Si 及び P 型 a-SiC は、イオン化エネルギーが 5.3 eV 程度であって、IaHTL に面する陽極を形成する金属などの仕事関数と発光層又は有機質正孔注入輸送層のイオン化エネルギーの間に位置する（1986 年応用物理学会講演会予稿集 27a-S-1）。

このような IaHTL を用いた素子は、これを用いないものに比べて、より低電圧で発光層又は有機質正孔注入輸送層に正孔を多く注入することが可能である。これは次に示す理由による。すなわち、陽極より発光層内に正孔を注入する際にはエネルギー障壁が存在し、また、陽極より有機質正孔注入輸送層内に注入する際にもエネルギー障壁が存在するが、この場合、発光層に直接注入するより該障壁は軽減される。IaHTL はこのような有機質正孔注入輸送層と同様な効果をもつが、さらに、陽極に面する付近の IaHTL を特に低抵抗化したり、陽極にオーミック接合の金属を用いることにより、接触抵抗が小さい状態で正孔を IaHTL 内に注入することができるという、絶縁体又はこれに近い有機質正孔注入輸送層では不可能な効果を発揮する。さらに、IaHTL 内を電界により輸送された正孔は発光層又は有機質正孔注入輸送層との界面に到達する。この界面にもエネルギー障壁が存在するが、IaHTL に P 型半導体を用いた場合には、電圧降下は IaHTL ではほとんど起こらず、高抵抗層である発光層又は有機質正孔注入輸送層で起こるので、前記界面に高い電界を形成しやすくなり、正孔の注入効率が向上し、駆動電圧は低下する。

このように、IaHTL を用いた素子は、これを用いない素子に比べて、より低い駆動電圧で、発光層又は有機質正孔注入輸送層に正孔を多く注入することができるが、特に該 IaHTL として P 型 a-Si や P 型 a-SiC を用いた場合、その効果は顕著である。さらに、該 IaHTL に用いられる無機アモルファス質は薄膜形成性に優れているので、これを用いた IaHTL はピンホールが生成しにくく、大面積の素子においてもピンホールによる好ましくない事態の招来を抑えることができる上、表面硬度などの機械的強度に優れるなどのメリットもある。

一方、無機質電子障壁層は発光層より陽極側に出ているとする電子を発光層内に留める役割を有しており、該無機質電子障壁層を発光層と IaHTL 間のいずれかに、好ましくは発光層の陽極側表面に接するように設けることによって、素子の発光効率が向上する。この無機質電子障壁層は、その電子の移動度が発光層のそれより劣る層であるか、又は発光層の電子親和力より小さい電子親和力をもつ層であることが好ましい。

また、本発明者らは、無機アモルファス質である $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x$ ($0.5 < x < 1$) や $\text{a-Si}_{1-x}\text{N}_x$ ($0.4 < x$) から成る層であって、特にこの層の電子親和力が発光層の電子親和力よりも小さくなるように該 x の値を定めるか、作製条件の範囲を決めて得られたものが無機質電子障壁層として好ましいこと、そして該無機アモルファス質が a-Si

10

20

30

40

50

x, N_A の場合には、特に好ましい x の値は0.47より大きく、かつ0.57未満の範囲に存在することを見い出した。なお、この無機質電子障壁層に用いられる無機アモルファス質はP型の半導体である必要はない。

このような無機アモルファス質から成る無機質電子障壁層は、そのイオン化エネルギーとして、(1) IaETLのイオン化エネルギーと、IaETL以外の無機質電子障壁層に面する発光層などの層のイオン化エネルギーとの間の値を有するもの、及び(2) IaETL以外の無機質電子障壁層に面する発光層などの層のイオン化エネルギーより大きな値をもつもの、の2種に分けることができる。前記(1)型の無機質電子障壁層においては、陽極/IaETL/無機質電子障壁層/発光層などの順番でイオン化エネルギーが大きくなり、正孔が注入されやすいが、該無機質電子障壁層の正孔の移動度は $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$ より大きいことが好ましい。一方、前記(2)型の電子障壁層においては、正孔がこの層をトンネルするように膜厚を定めることが望ましく、該膜厚は20nm以下が特に好ましい。

前記の素子構成における無機アモルファス質電子注入輸送層(以下、IaETLと略記する)は、無機物質のアモルファス質の薄膜であって、電極より注入された電子を発光層又は有機質電子注入輸送層まで伝達する機能を有している。この層は単層であってもよいし、たがいに別種の材料から成る複数の層を積層したものであってもよいが、電子移動度が $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$ 以上であることが望ましく、ほとんどの水素化アモルファス質膜は、これを満たしている。

このIaETLの材料は電子のキャリアをもつN型半導体であって、その電子親和力がIaETLに面する陰極を形成する金属などの仕事関数と、発光層又は有機質電子注入輸送層の電子親和力との間に位置するものが好ましく、特に電子親和力がこの条件を満たし、かつ電気伝導度が 10^{-8} S/cm より大きいN型半導体が好適である。

このような材料としては、例えばN型a-Si、N型a-SiC、 $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x$ 、 $a\text{-C}$ などが挙げられるが、これらの中で特に価電子制御ができ、かつ電気伝導度が 10^{-6} S/cm 以上が可能であるN型a-Si及びN型a-SiCが好適である

〔「エネルギー(Energy)」第1巻、第125ページ(1982年)、「ソリッド・ステイツ・コミュニケーション(Solid State Commun.)」第17巻、第1193ページ(1975年)〕。このN型a-Si及びN型a-SiCは、電子親和力が3.4~3.7eV程度であって、IaETLに面する陰極を形成する金属などの仕事関数と発光層又は有機質電子注入輸送層の電子親和力との間に位置する(1986年応用物理学学会講演会予稿集27a-S-1)。

このようなIaETLを用いた素子は、用いないものに比べて、より低電圧で発光層又は有機質電子注入輸送層に電子を多く注入することが可能である。これは次に示す理由による。すなわち、陰極より発光層内に電子を注入

する際にはエネルギー障壁が存在し、また、陰極より有機質電子注入輸送層内に注入する際にもエネルギー障壁が存在するが、この場合、発光層に直接注入するより該障壁は軽減される。IaETLはこのような有機質電子注入輸送層と同様な効果をもつが、さらに、陰極に面する付近のIaETLを特に低抵抗化したり、陰極にIaETLにオーミック接合する金属を用いることにより、接触抵抗が小さい状態で電子をIaETL内に注入することができるといふ、絶縁体又はこれに近い有機質電子注入輸送層では不可能な効果を発揮する。さらに、IaETL内を電界により輸送された電子は発光層又は有機質電子注入輸送層との界面に到達する。この界面にもエネルギー障壁が存在するが、IaETLにN型半導体を用いた場合には、電圧降下はIaETLではほとんど起こらず、高抵抗層である発光層又は有機質電子注入輸送層で起こるので、前記界面に高い電界を形成しやすくなり、電子の注入効率が向上する。

このように、IaETLを用いた素子は、これを用いない素子に比べて、より低い駆動電圧で、発光層又は有機質電子注入輸送層に電子を多く注入することができるが、特に該IaETLとしてN型a-SiやN型a-SiCを用いた場合、その効果は顕著である。また、前記低抵抗部分のIaETLとしてN型a-Si、これに対するオーミック電極としてAlなどが挙げられる。さらに、該IaETLに用いられる無機アモルファス質は薄膜形成性に優れているので、これを用いたIaETLはピンホールが生成しにくく、大面積の素子においてもピンホールによる好ましくない事態の招来を抑えることができる上、表面硬度などの機械的強度に優れるなどのメリットもある。

一方、無機アモルファス質正孔障壁層は発光層より陰極側に出ていこうとする正孔を発光層内に留める役割を有しており、該無機アモルファス質正孔障壁層を発光層とIaETL間のいずれかに、好ましくは発光層の陰極側表面に接するように設けることによって、素子の発光効率が向上する。この無機アモルファス質正孔障壁層は、その正孔移動度が発光層のそれより劣る層であるか、又は発光層のイオン化エネルギーより小さい層であることが好ましい。

本発明者らは、このような正孔障壁層として、無機アモルファス質であるa-SiCであってN型のものが正孔の移動度が小さく、好ましいことを見い出した。また $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x$ ($0.4 < x < 0.57$) から成る絶縁的な層であって、特に無機アモルファス質正孔障壁層(以下、単に正孔障壁層と称することがある。)のイオン化エネルギーが発光層のイオン化エネルギーよりも大きくなるように、該 x の値を定めるか、作製条件の範囲を決めて得られたものが好ましいことも見い出した。なお、この種の正孔障壁層に用いられる無機アモルファス質はN型の半導体である必要はない。

このような無機アモルファス質から成る正孔障壁層

は、その電子親和力として、(1) IaETLの電子親和力と、IaETL以外の正孔障壁層に面する発光層などの層の電子親和力との間の値を有するもの、及び(2) IaETL以外の正孔障壁層に面する発光層などの層の電子親和力より小さな値をもつもの、の2種に分けることができる。前記(1)型の正孔障壁層においては、陰極/IaETL/正孔障壁層/発光層などの順番で電子親和力が小さくなり、電子が注入されやすいが、該正孔障壁層の電子の移動度は $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$ より大きいことが好ましい。一方、前記(2)型の正孔障壁層においては、電子がこの層をトンネルするように膜厚を定めることが望ましく、該膜厚は20nm以下が特に好ましい。

前記無機アモルファス質薄膜の作製方法としては公知の方法、例えばプラズマCVD法、ECRプラズマCVD法、光CVD法などによって、 H_2 、 SiH_4 、 CH_4 、 C_2H_2 、 NH_3 などのガスから作製する方法を用いることができる。例えば、 a-SiCl_3 は H_2 、 SiH_4 、 CH_4 のガスより前記方法で作製することができるし、また、 a-SiCl_3 や a-Si などで価電子制御を行い、電気伝導度を制御する場合は、通常 B_2H_6 、 PH_3 などのガスを加えて薄膜を形成させ、 a-SiCl_3 や a-Si の膜中にBやPなどをドーピングする方法がとられる。Bドーピングの場合はP型、Pドーピングの場合はN型の半導体が得られる。

通常、前記の SiH_4 、 CH_4 、 C_2H_2 、 NH_3 のガスは、水素ガスにより10%程度に希釈した状態で用いられ、また、 B_2H_6 、 PH_3 は500ppm程度にまで希釈した状態で用いられ、マスフロー制御器を通して、原料ガス混合物の混合比、圧力などを調整し、CVD炉内に導入される。その後、高周波、光、放電などでエネルギーを与え、炉内ガスを分解すれば、基板の上に薄膜が形成される。この際、基板は適切な基板温度に設定され、また、薄膜の生成速度は作製法、原料の種類、作製条件などにより異なるが、通常0.1~10nm/分の範囲で選ばれる。

本発明の有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Auなどの金属、CuI、ITO、 SnO_2 、 ZnO などの導電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下が好ましい。さらに、膜厚は材料にもよるが、通常500nm以下、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、Al/AlO₃、イツテルビウム、インジウムなどが挙げ

られる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下が好ましく、膜厚は通常500nm以下、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。なお、本発明の素子においては、該陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であることが発光を透過し、取り出す効率が良いので好ましい。

本発明の有機EL素子における発光層は、固体状態で蛍光性を有する有機化合物から成る厚さ5nmないし5 μm 程度の薄膜状のものであって、(1)電界印加時に、陽極又は正孔注入輸送層より正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入輸送層より電子を注入することができる注入機能、(2)注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、(3)電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。なお、正孔の注入されやすさと、電子の注入されやすさに違いがあってもよいし、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

前記の注入機能において、発光層のイオン化エネルギーは、適当な陽極材料を選べば比較的正孔を注入しやすい点から、6.0eV以下であることが好ましく、一方電子親和力は、適当な陰極材料を選べば比較的电子を注入しやすい点から、2.5eV以上であることが好ましい。また、前記発光機能については、固体状態蛍光性が強いことが望ましい。これは、このような発光層はそれを形成する化合物自体、化合物の会合体又は結晶などの励起状態を光に変換する能力が大きいからである。

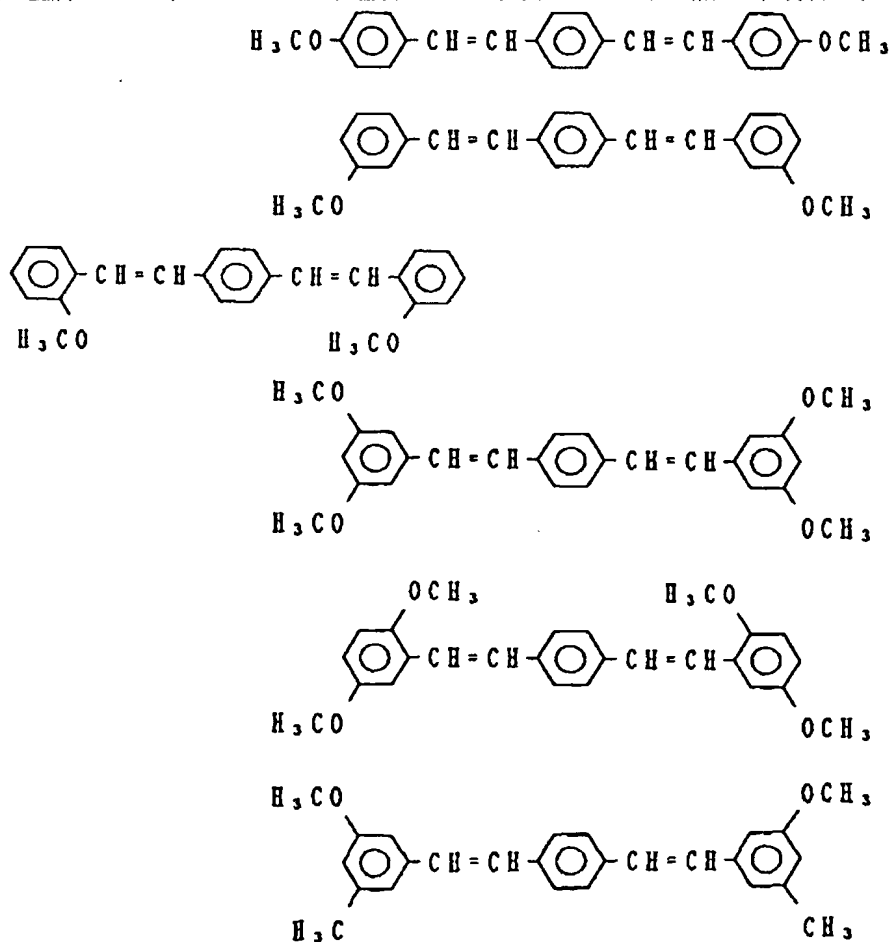
本発明の有機EL素子における発光層に用いられる有機化合物については、前記の性質を有する薄膜形成性のものであれば、特に制限はなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。該有機化合物としては、例えば多環縮合芳香族化合物、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物などを用いることができる。

前記多環縮合芳香族化合物としては、例えばアンスラセン、ナフタレン、フェナンスレン、ピレン、クリセン、ペリレン骨格を含む縮合環発光物質や、約8個の縮合環を含む他の縮合環発光物質などを挙げるができる。また、前記各系の蛍光増白剤としては、例えば特開昭59-194393号公報に記載のものをを用いることができ、その代表例としては、2,5-ビス(5,7-ジ-*t*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1,3,4-チアジアゾール、4,4'-ビス(5,7-*t*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン、4,4'-ビス[5,7-ジ-(2-メチル-2-プロピル)-2-ベンゾオキサゾリル]スチルベン、2,5-ビス(5,7-ジ-*t*-ベンチル-2-ベン

11

ゾオキサゾリル)チオフエン、2,5-ビス〔5-(α , α -ジメチルベンジル)-2-ベンゾオキサゾリル〕チオフエン、2,5-ビス〔5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル〕-3,4-ジフェニルチオフエン、2,5-ビス〔5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル〕チオフエン、4,4'-ビス〔2-ベンゾオキサゾリル〕ビフェニル、5-メチル-2-〔2-〔4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル〕ビニル〕ベンゾオキサゾール、2-〔2-(4-クロロフェニル)ビニル〕ナフト〔1,2-d〕オキサゾールなどのベンゾオキサゾール系、2,2'-(p-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾールなどのベンゾチアゾール系、2-〔2-〔4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル〕ビニル〕ベンゾイミダゾール、2-〔2-(4-カルボキシフェニル)ビニル〕ベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤が挙げられる。

前記金属キレート化オキシノイド化合物としては、例*



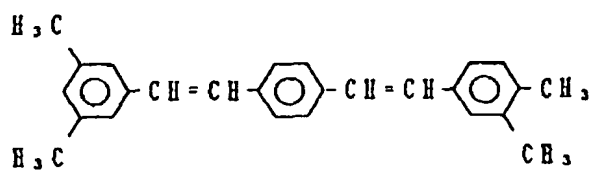
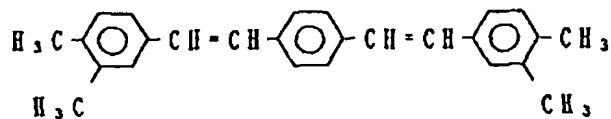
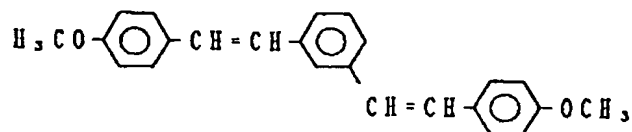
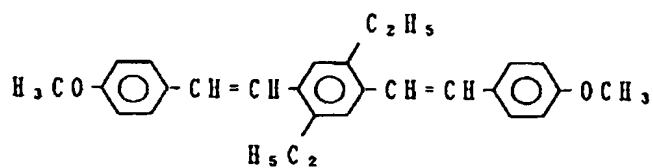
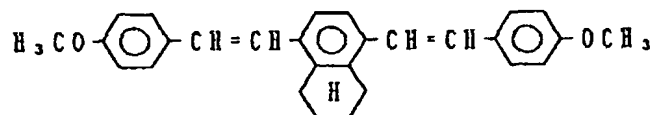
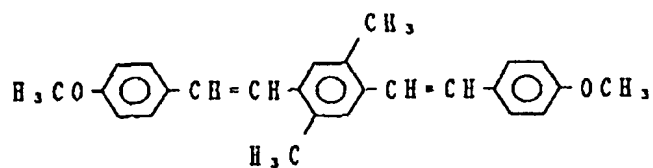
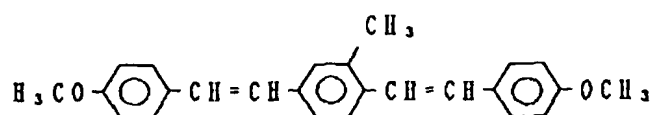
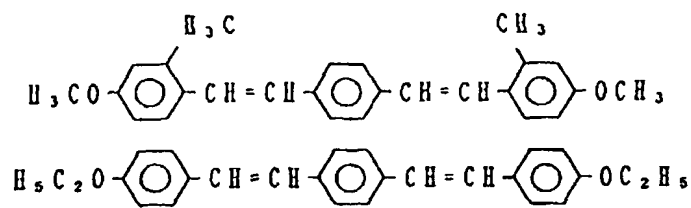
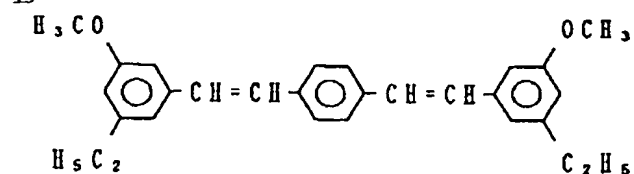
12

* えば特開昭63-295695号公報記載のものを用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ[f]-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、ポリ〔亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン〕などの8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエビンドリジオンなどが挙げられる。

また、前記チリルベンゼン系化合物としては、例えば平成元年2月10日、本出願人の出願である発明の名称「薄膜エレクトロルミネッセンス素子」の明細書に記載のものを用いることができる。その代表例としては、次に示す構造の化合物を挙げることができる。

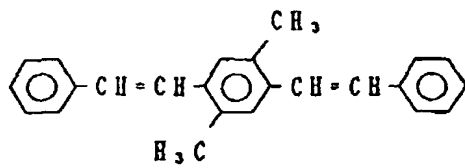
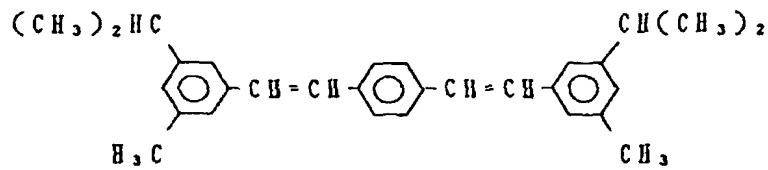
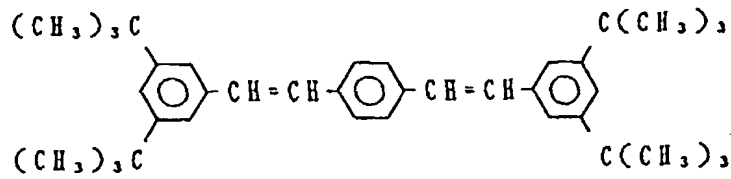
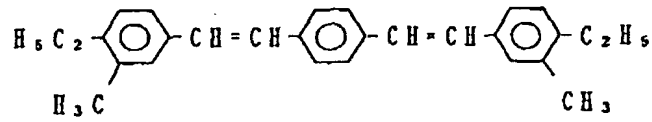
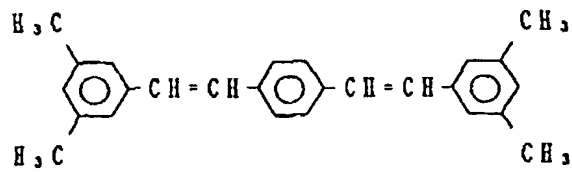
13

14

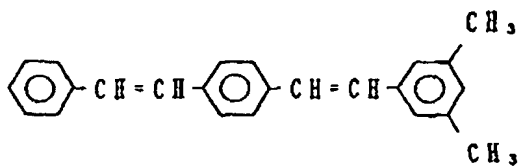
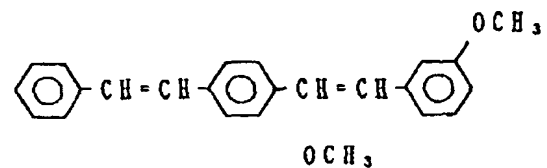


15

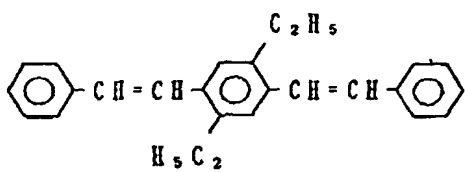
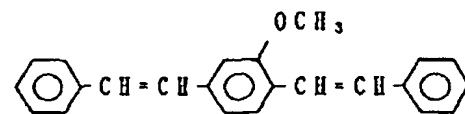
16



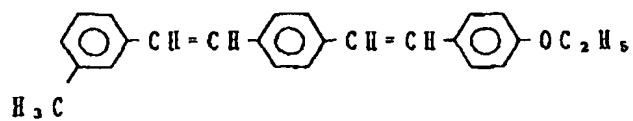
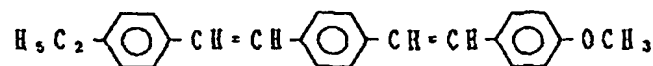
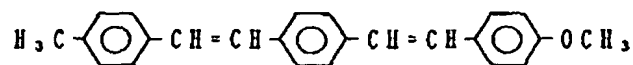
*

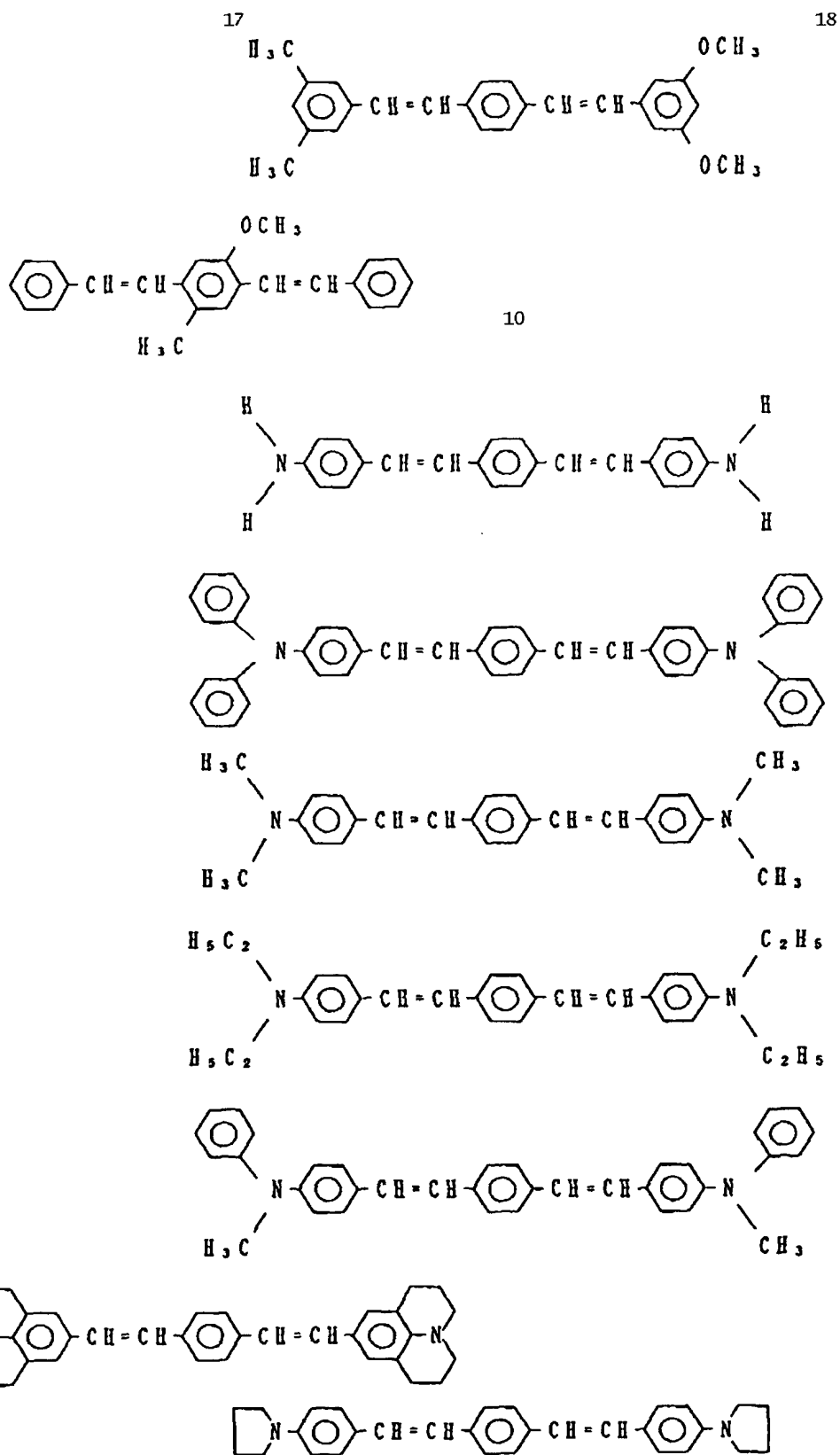


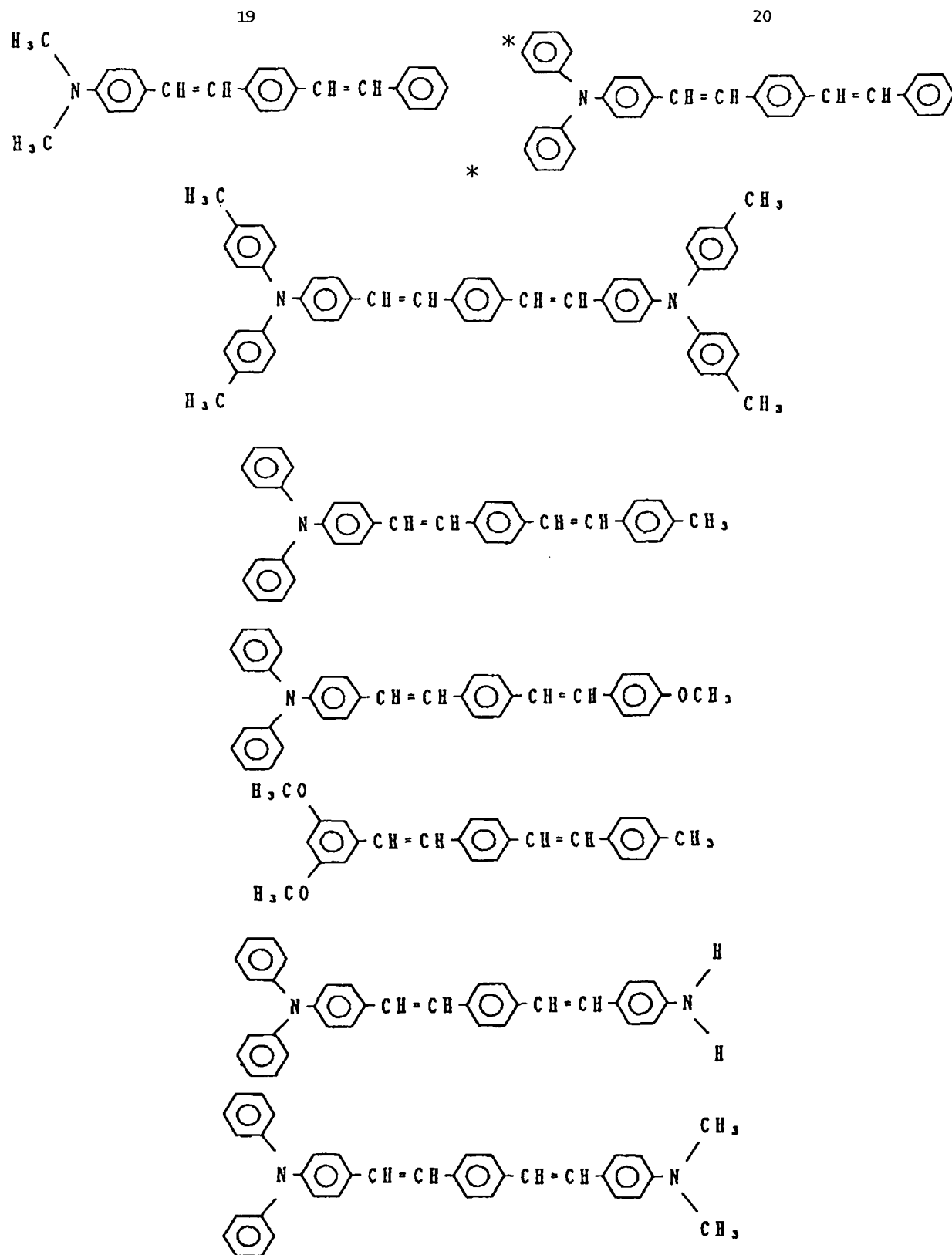
30



*40







さらに、前記化合物以外に、例えば12-フタロペリノン
ン [「ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス

(J. Appl. Phys.)」第27巻、L713 (1988年)]、スチル
ベン系化合物 (特願昭62-312356号、同63-80257号、同6

3-313932号、同63-308859号)、クマリン系化合物(平成元年1月20日、本出願人の出願である発明の名称「薄膜有機EL素子」)なども発光層に用いることができる。

前記有機化合物から成る発光層は、所望に応じ2層以上の積層構造をとってもよいし、米国特許第4,769,292明細書に開示されているように、ホスト物質と蛍光物質とから形成されていてもよい。この場合ホスト物質は薄膜状の層であって、発光層の機能のうち、注入輸送機能及び発光機能の一部をうけもち、一方蛍光物質は、該ホスト物質の層の中に微量(数モル%以下)存在させ、電子と正孔の結合にตอบสนองして発光するといった発光機能の一部のみを担っている。また、発光層に用いる有機化合物は薄膜形成性を有しない化合物であってもよく、例えば1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンや1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエンなども用いることができる。

これらの有機発光材料の薄膜化の方法としては、例えばスピンコート法、キャスト法、LB法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、蒸着法が好ましい。該発光材料の薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する発光層に用いる有機化合物の昇華温度、目的とする薄膜の状態、例えば微結晶かアモルファスの選択、結晶性、結晶の配向などにより異なるが、一般にボート加熱温度50~500℃、真空度 10^{-5} ~ 10^{-3} Pa、蒸着速度0.01~50nm/sec、基板温度-50~+300℃、膜厚5nmないし5 μ mの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

本発明のEL素子において、所望に応じて設けられる有機質正孔注入輸送層は有機正孔伝達化合物から成る層であって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入輸送層を陽極と発光層との間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、その上、発光層に陰極又は電子注入輸送層より注入された電子は、発光層と正孔注入輸送層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面付近に蓄積され発光効率が向上するなど、発光性能の優れた素子となる。

前記有機質正孔注入輸送層に用いられる有機正孔伝達化合物は、電界を与えられた2個の電極間に配置されて陽極から正孔が注入された場合、該正孔を適切に発光層へ伝達しうる化合物であって、例えば電界印加時に、少なくとも 10^{-5} cm²/V・Sの移動度をもつものが好適である。

このような有機正孔伝達化合物については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷輸送材として慣用されているものやEL素子の正孔注入輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。該電荷輸送材としては、例えばトリアゾール誘導体(米国特許第3,112,197号明細書などに記載のもの)

の)、オキサジアゾール誘導体(米国特許第3,189,447号明細書などに記載のもの)、イミダゾール誘導体(特公昭37-16096号公報などに記載のもの)、ポリアリーラルカン誘導体(米国特許第3,615,402号明細書、同3,820,989号明細書、同3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報などに記載のもの)、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体(米国特許第3,180,729号明細書、同4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報などに記載のもの)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報などに記載のもの)、アリーラルアミン誘導体(米国特許第3,567,450号明細書、同3,180,703号明細書、同3,240,597号明細書、同3,658,520号明細書、同4,232,103号明細書、同4,175,961号明細書、同4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書などに記載のもの)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3,526,501号明細書などに記載のもの)、オキサゾール誘導体(米国特許第3,257,203号明細書などに記載のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報などに記載のもの)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報などに記載のもの)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報などに記載のもの)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報などに記載のもの)などを挙げることができる。

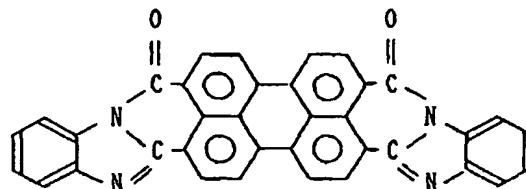
本発明においては、これらの化合物を正孔伝達化合物として使用することができるが、次に示すポリフィリン化合物(特開昭63-295695号公報などに記載のもの)及び芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報などに記載のもの)、特に該芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

23

該ポリフィリン化合物の代表例としては、ボルフィン、1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ボルフィン銅(II)、1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ボルフィン亜鉛(II)、5,10,15,20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H,23H-ボルフィン、シリコンフタロシアニンオキシド、アルミニウムフタロシアニクロリド、フタロニアニン(無金属)、ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキシド、マグネシウムフタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニンなどが挙げられる。また該芳香族第三級アミン化合物及びビスチルアミン化合物の代表例としては、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフエニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル、1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフエニル)フェニルメタン、ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、N,N,N-トリ(p-トリル)アミン、4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4(ジ-p-トリルアミノ)スチル]スチルベン、4-N,N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N,N-ジフェニルアミノスチルベン、N-フェニルカルバゾールなどが挙げられる。

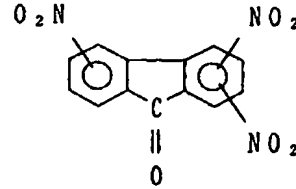
本発明素子における該有機質正孔注入輸送層は、これらの有機正孔伝達化合物1種又は2種以上から成る1層で構成されていてもよいし、あるいは、前記層とは別種の化合物から成る有機質正孔注入輸送層を積層したものであってもよい。

一方、所望に応じて設けられる有機質電子注入輸送層*

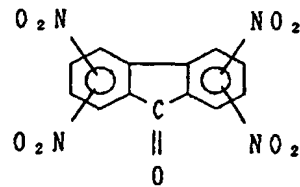


24

*は、有機電子伝達化合物から成るものであって、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。このような有機電子伝達化合物について特に制限はなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。該有機電子伝達化合物の好ましい例としては、

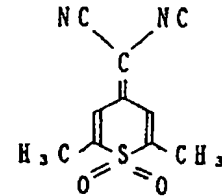


10

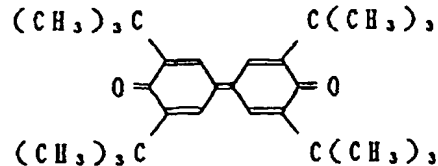


20

などのニトロ置換フルオレノン誘導体、



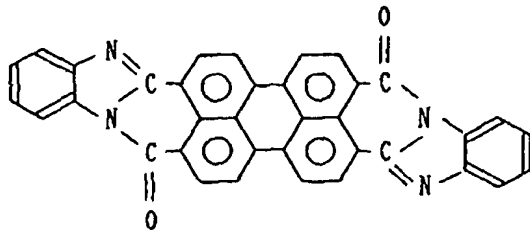
などのチオピランジオキシド誘導体、



30

などのジフェニルキノン誘導体[「ポリマー・プレプリント(Polymer Preprints)、ジャパン」第37巻、第3号、第681ページ(1988年)などに記載のもの]、あるいは

25



などの化合物〔「ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス (J. Apply. Phys.)」第27巻、L269 (1988年)などに記載のもの〕や、アントラキノジメタン誘導体 (特開昭57-149259号公報、同58-55450号公報、同61-225151号公報、同61-233750号公報、同63-104061号公報などに記載のもの)、フレオレニリデンメタン誘導体 (特開昭60-69657号公報、同61-143764号公報、同61-148159号公報などに記載のもの)、アントロン誘導体 (特開昭61-225151号公報、同61-233750号公報などに記載のもの)などを挙げることができる。

次に、発明の有機EL素子を作製する好適な方法の例を、各構成の素子それぞれについて説明する。まず、陽極/無機アモルファス質正孔注入輸送層/有機質電子障壁層/発光層/陰極から成るEL素子の作製法について説明すると、適当な基板上に所望の陽極用物質から成る薄膜を500nm以下、好ましくは10~200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により、前記の条件下で形成させ、陽極を作成したのち、この上に、P型a-SiやP型a-SiCなどからなる薄膜を、プラズマCVDなどの方法により形成させ、無機アモルファス質正孔注入輸送層を設ける。この膜厚は、発光を基板側より取り出す場合には、透過率を高めるために、5~200nm程度とすることが好ましい。また、製膜条件については、薄膜化する材料の種類や不純物のドーパ量などにより異なるため、一概に定めることはできない。

次に、この無機アモルファス質正孔注入輸送層の上に、膜厚が5nmないし5 μ mの範囲になるように、蒸着法などにより、前記の条件下で、有機質電子障壁層を設ける。次いで、この上に、有機発光材料の薄膜を、有機質電子障壁層の蒸着の場合と同様に、蒸着法などにより、前記の条件下で形成させ、発光層を設けたのち、この上に、陰極用物質から成る薄膜を、500nm以下、好ましくは10~200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により、前記条件下で形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、発光層、有機質電子障壁層、無機アモルファス質正孔注入輸送層、陽極の順に作製してもよい。

陽極/無機アモルファス質正孔注入輸送層/無機質電子障壁層/発光層/陰極の作製については、まず前記のEL素子の作製の場合と同様にして、陽極及び無機アモ

26

ルファス質正孔注入輸送層を順次設けたのち、この上に、a-Si_{1-x}N_xやa-Si_{1-x}C_xなどの薄膜を、プラズマCVD法などにより形成して、無機アモルファス質電子障壁層を設ける。この膜厚は、発光を基板側より取り出す場合には、透過率を高めるために5~200nm程度の範囲が好ましい。また、製膜条件については、薄膜化する材料の種類などに異なり、一概に定めることができない。

次に、この上に、前記のEL素子の作製の場合と同様にして、発光層及び陰極を順次設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においても、作製順序を逆にして、陰極、発光層、有機質電子障壁層、無機アモルファス質正孔注入輸送層、陽極の順に作製してもよい。

陽極/無機アモルファス質正孔注入輸送層/無機質電子障壁層/発光層/無機アモルファス質電子注入輸送層/陰極の作製については、まず前記のEL素子の作製の場合と同様にして、陽極、無機アモルファス質正孔注入輸送層、無機質電子障壁層及び発光層を順次形成したのち、この上にN型a-SiやN型a-SiCなどの薄膜を、プラズマCVD法などによって形成して、無機アモルファス質電子注入輸送層を設け、次いで前記のEL素子の作製の場合と同様にして陰極を設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においても、作製の順序を逆にして、陰極、無機アモルファス質電子注入輸送層、発光層、無機質電子障壁層、無機アモルファス質正孔注入輸送層、陽極の順に作製してもよい。

このようにして得られた本発明の有機EL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧1~30V程度を印加すると、発光が透明又は半透明の電極側より観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

〔実施例〕

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

透明電極として用いる膜厚100nmのITOが付いているガラス基板 (25mm×75mm×1.1mmのサイズ、HOYA社製) を透明支持基板とし、これをイソプロピルアルコールで30分超音波洗浄し、さらにイソプロピルアルコールに浸漬し洗浄した。

この透明支持基板を、乾燥窒素ガスで乾燥し、容量結合型の横RFプラズマ装置の基板ホルダーに固定し、水素ガスにて10%に希釈されたSiH₄、CH₄、500ppmに希釈されたB₂H₆を、マスフローコントローラを通し、チャンバー内に満たし、圧力1Torrを維持した。このとき、ガス流量比B₂H₆/(SiH₄+CH₄)は0.31%であり、50W、13.5

6MHzの高周波を印加し、基板温度190°Cの前記基板上に、P型a-SiCを膜厚15nmで成膜し、IaHTLとした。

さらにチャンバーを開けず残留ガスを排気し、SiH₄と10%に水素希釈されたC₂H₄とをマスフローコントローラを通し、チャンバー内に導入し続け、圧力1Torr、C₂H₄ / (C₂H₄ + SiH₄) = 0.8を維持し、RF出力40Wで電子障壁層であるa-SiCを10nm形成した。

この後チャンバーを開け、ガラス基板/ITO(陽極)/P型a-SiC(無機アモルファス質正孔注入輸送層)/a-SiC(電子障壁層)を取り出し、直ちに真空蒸着装置の基板ホルダーに取り付けた。

モリブデン製の抵抗加熱ポートに、クマリン30(KU30)を入れ、真空蒸着装置に取り付けた。この後、真空槽を2×10⁻⁴Paまで減圧し、KU30の入った前記ポートを通電し、摂氏230度まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/sで、ガラス基板/ITO(陽極)/P型a-SiC(無機アモルファス質正孔注入輸送層)/a-SiC(電子障壁層)の上に蒸着し、膜厚800nmの発光層を得た。蒸着時の前記基板の温度は室温であった。この後、真空槽を開け、発光層の上にステンレス鋼製のマスクを設置し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムを3g入れ、電子ビーム蒸着装置のるつばに銅を入れ、再び真空槽を1.2×10⁻⁴Paまで減圧した。この後、マグネシウム入りのポートに通電し、蒸着速度5~6nm/sでマグネシウムを蒸着した。このとき、同時に電子ビームにより銅を加熱し、0.1~0.3nm/sで銅を蒸着し、前記マグネシウムに銅を混合し、対向電極とした。

以上により、エレクトロルミネッセンス素子の作製を終えた。

この素子のITO電極を正極、Mgと銅の混合物よりなる対向電極を負極とし、直流5Vを印加したところ、電流密度50mA/cm²の電流が流れ、緑色の発光を得た。このときの発光極大波長は493nm、CIE色度座標はx = 0.18、y = 0.44、発光輝度1120cd/m²、発光効率1.4lm/wであり、電子障壁層により高輝度、高効率を達成した。

実施例2

実施例1と同様に素子を作製したが電子障壁層にa-SiNをもちいたところが異なっていた。このとき流量比NH₃/SiH₄ = 5でマスフローコントローラによりチャンバー内にNH₃、SiH₄の各ガスを導入し続け圧力0.3Torr、RF出力15W、基板温度250°Cの条件で膜厚10nm形成した。このa-SiNはN/Si = 1.2とラザフォード後方散乱法により組成が定められた。この素子に直流6Vをくわえたところ実施例1と同様な発光効率、輝度を得た。

実施例3

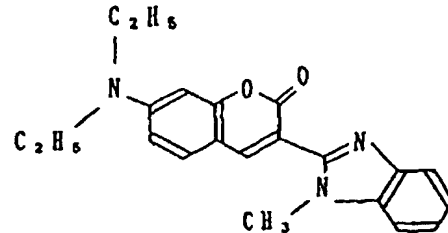
実施例1と同様にKU30まで形成したあとn⁺型のa-Siを

20nm形成した。作製は3000ppmのC₂H₆希釈されたPH₃と実施例1と同様なSiH₄を流量比PH₃/SiH₄ = 0.5%でチャンバー内に流し続け圧力0.6Torr、RF出力20W、基板温度60°Cとし行った。この後、Al電極を蒸着により形成しEL素子作製を終えた。この素子のITO電極を正極、Alよりなる対向電極を負極とし直流4Vを印加したところ電流密度が60mA/cm²の電流が流れ、緑色の発光を得た。この時の発光極大波長は495nm、発光輝度1000cd/m²発光効率は1.3lm/wであった。

10 実施例4

実施例1と同様にITO付き基板を洗浄し、実施例1のB₂H₆をPH₃に変えてN型a-SiCを膜厚20nm作製した。このとき流量比は0.55%、圧力1Torr、基板温度200°C、RF出力35Wの条件であった。さらに正孔障壁層として上記と同様なa-SiCを250nmの膜厚で形成した。ただし、このときのCH₄ / (CH₄ + SiH₄) = 0.3であることが異なった。このあと実施例1と同様にKU30の発光層を形成し最後にAu電極を蒸着により形成した。この素子のAu電極を正極、ITOよりなる電極を負極とし直流4Vを印加したところ電流密度が8.3mA/cm²の電流が流れ、緑色の発光を得た。この時の発光極大波長は502nm、発光輝度400cd/m²、発光効率は1.1lm/wであった。

なお、クマリン30とは3-(2'-N-メチルベンズイミダゾリル)-7-N,N-ジエチルアミノクマリンのことで下記構造を有する。



[発明の効果]

本発明によると、請求項1に記載したように、陽極と陰極との間に、順次、無機アモルファス質正孔注入輸送層、無機質電子障壁層、有機化合物から成る発光層を設けることにより、或いは、請求項3に記載したように、陽極と陰極との間に、順次、有機化合物から成る発光層、無機アモルファス質正孔障壁層、無機アモルファス質電子注入輸送層を設けることにより、5V程度以下の低い駆動電圧及び良好な発光効率で、高輝度の発光を出力しうる有機EL素子が得られる。

本発明の有機EL素子はこのような優れた特徴を有し、各種表示装置における発光素子として好適に用いられる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平2-139892 (J P, A)
特開 平1-313892 (J P, A)
特開 平3-8375 (J P, A)
特開 平2-195683 (J P, A)
特開 平1-312874 (J P, A)
特開 平2-207488 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, D B名)
H05B 33/00 - 33/28